



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑯ DE 101 47 712 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 08 G 64/34
C 08 J 5/00
B 01 J 31/06

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 101 47 712.0
⑯ ⑯ Anmeldetag: 27. 9. 2001
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 17. 4. 2003

DE 101 47 712 A 1

⑯ ⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ ⑯ Erfinder:
Heinemann, Johannes, Dr.rer.nat., 68169
Mannheim, DE; Luinstra, Gerrit, Dr., 68165
Mannheim, DE; Bohres, Edward, Dr., 67061
Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ ⑯ Verfahren zur Herstellung aliphatischer Polycarbonate
⑯ ⑯ Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen aliphatischen Polycarbonaten mit folgenden Eigenschaften:
- das gewichtsmittlere Molekulargewicht \bar{M}_w beträgt 30000 bis 1000000,
- der Gehalt an cyclischen Carbonaten und an Polyethern beträgt zusammengenommen maximal 5 Gew.-%, durch Polymerisation von Kohlendioxid mit mindestens einem Epoxid unter Verwendung mindestens eines Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zinkcarboxylaten und Multimetallcyanidverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator in wasserfreier Form einsetzt und daß man den Katalysator zunächst mit zumindest einer Teilmenge des Kohlendioxids in Kontakt bringt, bevor man das Epoxid zufügt.

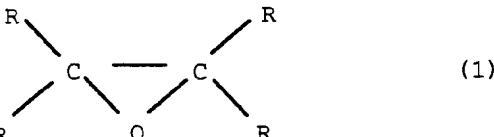
DE 101 47 712 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen aliphatischen Polycarbonaten mit folgenden Eigenschaften

5 – das gewichtsmittlere Molekulargewicht \bar{M}_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Hexafluoroisopropanol als Eluent und Polymethylmethacrylat-Standards, beträgt 30.000 bis 1.000.000,
– der Gehalt an cyclischen Carbonaten und an Polyethern beträgt zusammen genommen maximal 5 Gew.-%,

10 durch Polymerisation von Kohlendioxid mit mindestens einem Epoxid der allgemeinen Formel 1



15 worin die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, -NO₂, -CN, -COOR oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die substituiert sein kann, stehen,

20 unter Verwendung mindestens eines Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkcarboxylaten und Multimetallcyanidverbindungen.

[0002] Außerdem betrifft die Erfindung aliphatische Polycarbonate, erhältlich nach diesem Verfahren, sowie thermoplastische Formmassen, die diese Polycarbonate enthalten. Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung dieser thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formteilen, Folien, Filmen, Beschichtungen und Fasern, sowie 25 diese Formteile, Folien, Filme, Beschichtungen und Fasern aus den thermoplastischen Formmassen.

[0003] Copolymeren aus Epoxiden wie Ethylenoxid (abgekürzt EO) oder Propylenoxid (abgekürzt PO) und Kohlendioxid (CO₂) und Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt. Die Copolymeren werden als aliphatische Polycarbonate bzw. aliphatische Polyethercarbonate bezeichnet.

[0004] Übliche Katalysatoren für diese Polymerisationsreaktionen sind insbesondere organische Zinkverbindungen 30 wie z. B. Zinkcarboxylate, oder Cyanidkomplexe mit zwei oder mehr Metallatomen, z. B. Doppelmetallcyanid-Komplexe.

[0005] So beschreibt die DE-A 197 37 547 ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten mittels eines Katalysators, der aus Zinkoxid oder anderen anorganischen Zinkverbindungen und einem Gemisch zweier aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren hergestellt wird. Dabei wird zuerst das Epoxid und danach CO₂ in den Reaktor dosiert, d. h. der Katalysator kommt zunächst mit dem Epoxid in Kontakt, bevor CO₂ zugefügt wird.

[0006] Die US-A 5 026 676 offenbart ein Verfahren zur Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden in Gegenwart von Zinkcarboxylat-Katalysatoren, wobei wiederum zuerst das Epoxid und danach das CO₂ in den Reaktor gegeben werden.

[0007] Die US-A 4 943 677 beschreibt ein ähnliches Verfahren, bei dem der Zinkcarboxylat-Katalysator in den Reaktor vorgelegt und mehrere Stunden im Stickstoffstrom ausgeheizt wird, bevor das Epoxid und danach das CO₂ zugegeben 40 werden.

[0008] In der US-A 4 783 445 wird ein entsprechendes Verfahren offenbart, bei dem ein Zinkdicarbonsäureester als Katalysator verwendet wird. Wiederum wird zunächst das Epoxid zum Katalysator gegeben, bevor CO₂ aufgepreßt wird.

[0009] Die US-A 5 041 469 beschreibt die Copolymerisation von Epoxid und CO₂ in Methylenchlorid des Lösungsmittel, wobei Epoxid, CO₂ und der Zinkcarboxylat-Katalysator zusammen vorgelegt werden.

[0010] Die drei WO-A-Schriften 01/04178, 01/04179 und 01/04183 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxyalkylen aus Epoxiden in Gegenwart von Metalleyanidkomplexen als Katalysator, wobei auch CO₂ mitverwendet 45 werden kann. Dabei werden Katalysator und Epoxid vorgelegt und stehengelassen, um den Katalysator zu aktivieren. Danach springt die Reaktion an und es wird weiteres Epoxid zugefügt.

[0011] Die EP-A 222 453 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten aus Epoxiden und CO₂ unter 50 Verwendung eines Katalysatorsystems aus Doppelmetallcyanidverbindungen und einem Cokatalysator wie Zinksulfat. Dabei wird die Polymerisation initiiert, indem ein kleiner Teil des Epoxids mit dem Katalysatorsystem in Kontakt gebracht wird. Erst danach werden die Restmenge Epoxid und das CO₂ simultan zudosiert, wobei die Copolymerisation stattfindet (S. 3, Z. 53-57 und Beispiele).

[0012] In der US-A 4 500 704 wird ein Verfahren zur Herstellung von Epoxid-CO₂-Copolymeren beschrieben, bei 55 dem Doppelmetallcyanidkomplexe als Katalysatoren verwendet werden. Auch hier wird vor der eigentlichen Copolymerisation zunächst der Doppelmetallcyanidkatalysator aktiviert, indem er bis zu 45 min mit dem Epoxid in Kontakt gebracht wird. Erst danach wird CO₂ aufgepresst und copolymerisiert (Sp. 5, Z. 46-50). Gemäß Beispiel 1 hat das erhaltene PO-CO₂-Copolymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht (Molmasse) M_n von 23.000.

[0013] Die Verfahren des Standes der Technik weisen mindestens einen der folgenden Nachteile auf:

60 – Die Aktivität der Katalysatoren ist unzureichend, d. h. pro Gramm verwendetem Katalysator werden so wenige Gramm Polymer erzeugt, daß das Verfahren unwirtschaftlich ist.

– Die Polymerisationszeiten sind mit vier bis 84 Stunden so lang, daß das Verfahren unwirtschaftlich ist.

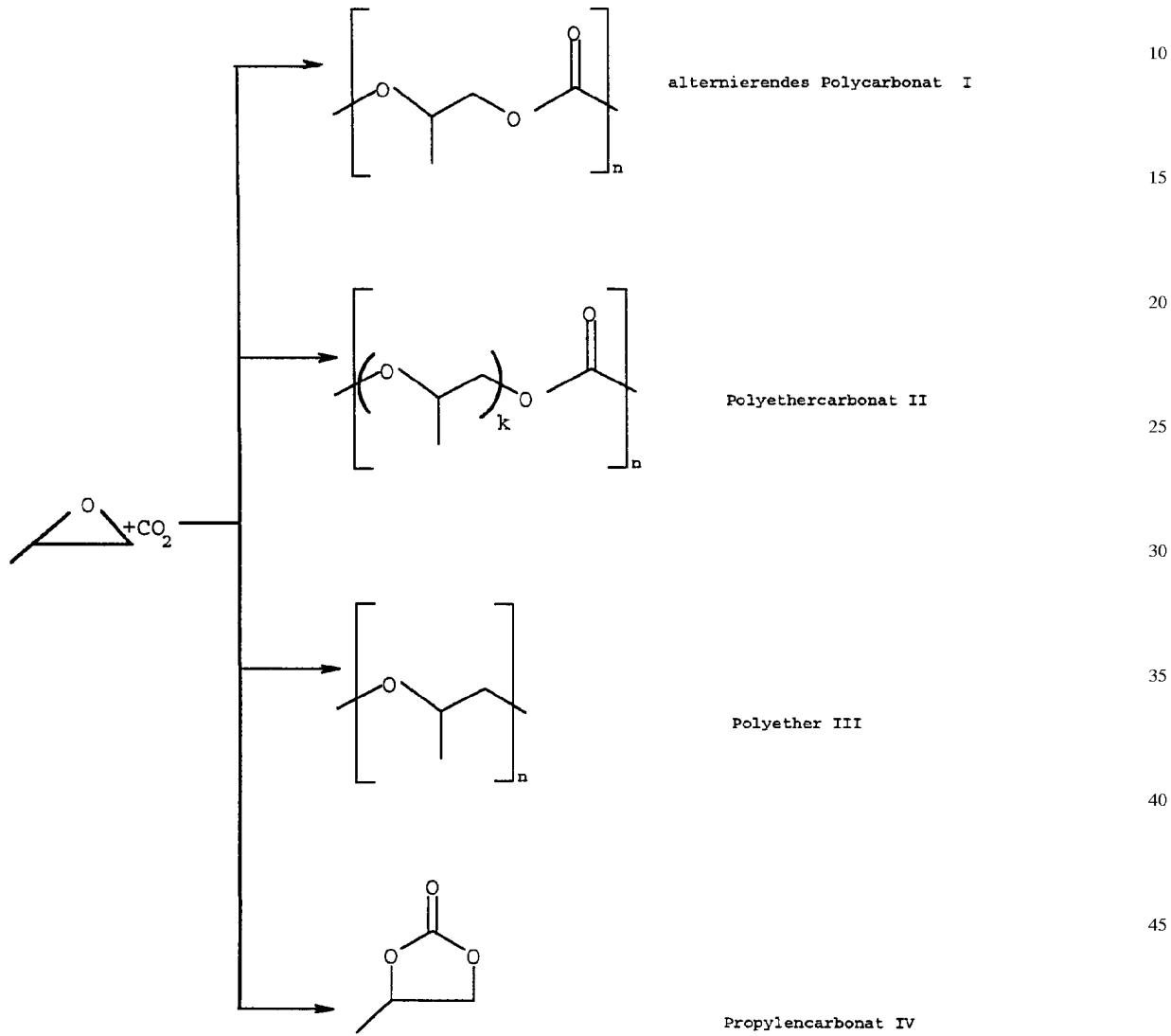
– Die Molekulargewichte der erhaltenen Polycarbonate sind so gering, daß ihre Gebrauchseigenschaften (insbesondere die mechanischen Eigenschaften) auf unakzeptabel niedrigem Niveau liegen. D. h. die Polycarbonate sind zur Herstellung von Formmassen bzw. Formteilen kaum geeignet.

65 – Neben den gewünschten Polycarbonaten werden auch unerwünschte Nebenprodukte gebildet, insbesondere Epoxid-Homopolymere (also Polyether) und cyclische (meist monomere) Carbonate. Die Nebenprodukte verringern

DE 101 47 712 A 1

die Ausbeute an Polycarbonat und müssen ggf. aufwendig vom Hauptprodukt abgetrennt werden. Außerdem verschlechtern sie die mechanischen Eigenschaften des erhaltenen Polymergemisches erheblich. So erniedrigen cyclische Carbonate die Glasübergangstemperatur des Polycarbonats erheblich, was bestimmte Anwendungsmöglichkeiten vereitelt.

[0014] Schematisch lassen sich die möglichen Reaktionsprodukte am Beispiel der Reaktion von Propylenoxid und CO_2 wie folgt darstellen:



[0015] Die Indices n und k sind ganze Zahlen größer gleich 1 und geben die Anzahl der Wiederholungseinheiten an.
[0016] Die Polyether III und die cyclischen Carbonate IV sind unerwünschte Nebenprodukte.

[0018] Die Polyether III und die cyclischen Carbonate IV sind unerwünschte Nebenprodukte. Die Polycarbonate I und die Polyethercarbonate II sind die gewünschten Verfahrenspr

[0017] Die Polycarbonate I und die Polyethercarbone II sind die gewünschten Verfahrensprodukte und werden hier zusammenfassend als "Polycarbonate" bezeichnet. "Polycarbonate" im Sinne der Erfindung umfasst demnach sowohl streng alternierende Polycarbonate I als auch die Polycarbonate II mit Polyethersegmenten (Polyethercarbonate).

[0018] Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuheben. Insbesondere Bestand die Aufgabe, ein Ver-

[0018] Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuheften. Insbesondere Bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten aus Epoxiden und CO_2 bereitzustellen, bei dem die Katalysatoraktivität (Masse erhaltenes Polymer pro Masseneinheit Katalysator) verbessert ist.

[0019] Weiterhin bestand die Aufgabe, ein wirtschaftliches Verfahren mit kürzeren Polymerisationszeiten, insbesondere Zeiten bis zu vier Stunden, bereitzustellen.

[0020] Außerdem sollte das Verfahren Polycarbonate mit höherem Molekulargewicht liefern als die Verfahren des Standes der Technik. Die gemäß dem Verfahren erhältlichen Polycarbonate sollten bessere mechanische Eigenschaften aufweisen.

[0021] Schließlich sollte ein Verfahren gefunden werden, bei dem weniger unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Insbesondere sollte der Gehalt an störendem Polyether-Homopolymer III und insbesondere an cyclischen Carbonaten IV deutlich vermindert werden.

[0022] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator in wasserfreier Form einsetzt, und daß man den Katalysator zunächst mit zumindest einer Teilmenge des

Kohlendioxids in Kontakt bringt, bevor man das Epoxid zufügt.

[0023] Außerdem wurden die eingangs erwähnten aliphatischen Polycarbonate, thermoplastischen Formmassen, die Verwendung der Formmassen und die daraus hergestellten Objekte gefunden, wie eingangs erwähnt.

[0024] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

5 [0025] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w der Polycarbonate wird bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC, auch als Size Exclusion Chromatography (SEC) bezeichnet) unter Verwendung von Hexafluoroisopropanol (HFIP) als Eluent und Kalibration mit Polymethylmethacrylat (PMMA)-Standards. Dabei kann man beispielsweise wie folgt arbeiten: Detektor: Differentialrefraktometer ERC 7510 von Fa. ERC; Säulen: HFIP Gel Vorsäule und HFIP Gel linear Trennsäule, beide von Fa. Polymer Laboratories; Kalibration mit eng verteilten PMMA-Standards mit 10 Molekulargewichten M von 505 bis 2.740.000 der Fa. PSS.

[0026] Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarbonate weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 30.000 bis 1.000.000 auf. Bevorzugt betragen Molekulargewichte M_w für Propylenoxid als Epoxid 200.000 bis 500.000, und für Ethylenoxid als Epoxid 30.000 bis 300.000.

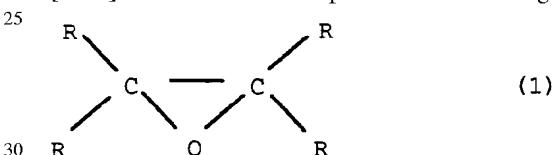
15 [0027] Der Gehalt der Polycarbonate an cyclischen Carbonaten, z. B. cyclischen Carbonatmonomeren IV, und an Polyethern, z. B. Polyether-Homopolymeren III (s. vorstehendes Schema), beträgt zusammen genommen maximal 5 Gew.-%, D. h. die Summe aus den Nebenprodukten cyclische Carbonate und Polyether beträgt maximal 5 Gew.-%.

20 [0028] Der Gehalt an cyclischen Carbonaten und an Polyethern kann in bekannter Weise bestimmt werden. Üblicherweise verwendet man dazu die Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), insbesondere die ^1H -NMR. Ein ^1H -NMR-Spektrum des Verfahrensprodukts Polycarbonat zeigt durch entsprechende Banden (Peaks) an, ob im Polycarbonat cyclische Carbonate und/oder Polyether vorhanden sind. Deren Menge lässt sich in bekannter Weise durch quantitative Auswertung der Spektren bestimmen.

[0029] Zu den Einsatzstoffen des Verfahrens ist folgendes zu sagen:

Kohlendioxid CO_2 ist als Bestandteil der Luft preiswert und quasi unbegrenzt verfügbar.

[0030] Die verwendeten Epoxide weisen die allgemeine Formel 1



auf. Darin bedeuten die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitrogruppe $-\text{NO}_2$, Cyanogruppe $-\text{CN}$, Estergruppe $-\text{COOR}$ oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die substituiert sein kann.

35 [0031] Solche Kohlenwasserstoffgruppen sind insbesondere $\text{C}_{1-20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_{2-20}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_{3-20}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_{6-18}\text{-Aryl}$ und $\text{C}_{7-20}\text{-Arylalkyl}$. Dabei können zwei Reste R, falls sie sich an verschiedenen C-Atomen der Epoxygruppe



befinden, miteinander verbrückt sein und so eine $\text{C}_{3-20}\text{-Cycloalkylengruppe}$ bilden.

[0032] Als Substituenten, mit denen die C_{1-20} -Kohlenwasserstoffgruppe substituiert sein kann, kommen insbesondere folgende Gruppen in Betracht: Halogen, Cyano, Nitro, Thioalkyl, tert.-Amino, Alkoxy, Aryloxy, Arylalkyloxy, Carboonyldioxyalkyl, Carboonyldioxyaryl, Carboonyldioxyarylkyl, Alkoxy carbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylalkyloxycarbonyl, 45 Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Alkylsulfinyl, Arylsulfinyl, Arylalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl und Arylalkylsulfonyl.

[0033] Bevorzugt verwendet man als Epoxid Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid (1-Butenoxid, BuO), Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid (CHO), Cycloheptenoxid, 2,3-Epoxypropylphenylether, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, i-Butenoxid (IBO), oder Acryloxide. Besonders bevorzugt verwendet man Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid oder i-Butenoxid. Ganz besonders bevorzugt Ethylenoxid und Propylenoxid. Es versteht sich, daß auch Mischungen der vorgenannten Epoxide eingesetzt werden können.

[0034] Bei der Verwendung von CO_2 und zwei oder mehr Epoxiden entstehen Polycarbonat-Terpolymeren. Verwendet man z. B. neben CO_2 die Epoxide Ethylenoxid und Cyclohexenoxid, so entstehen $\text{CO}_2/\text{EO}/\text{Cyclohexenoxid}$ -Terpolymere. Als Mischungen zweier Epoxide kommen beispielsweise in Betracht: EO und PO (es entsteht ein $\text{CO}_2/\text{EO}/\text{PO}$ -Terpolymer), EO und Cyclohexenoxid, PO und Cyclohexenoxid, i-Butenoxid und EO oder PO, Butylenoxid und EO oder PO, usw.

[0035] Die zwei oder mehr Epoxide können als Gemisch oder getrennt voneinander zugefügt werden.

[0036] Das Mengenverhältnis CO_2 : Epoxid kann in weiten Grenzen variiert werden. Üblicherweise verwendet man CO_2 im Überschluß, d. h. mehr als 1 mol CO_2 pro 1 mol Epoxid.

60 [0037] Der Katalysator ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkcarboxylaten und Multimetallcyanidverbindungen.

[0038] Zinkcarboxylate sind Zinksalze von Carbonsäuren. Besonders geeignete Carbonsäuren sind Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatische Dicarbonsäuren. Ganz besonders geeignet sind Adipinsäure und Glutarsäure. Dementsprechend sind Zinkadipat und Zinkglutarat ganz besonders geeignete Zinkcarboxylate.

65 [0039] Die Zinkcarboxylate werden in an sich bekannter Weise aus Zinkverbindungen (anorganische wie z. B. Zinkoxid, Zinkhydroxid, Zinkhalogenid, oder organische wie z. B. Zinkacetat, Zinkpropionat) und den dem Carboxylatrest entsprechenden Carbonsäuren hergestellt. Anstelle der Carbonsäuren kann man auch Carbonsäurederivate wie z. B. Carbonsäureanhydride oder niedere Carbonsäureester wie Acetate oder Propionate verwenden. Entsprechende Herstellungs-

DE 101 47 712 A 1

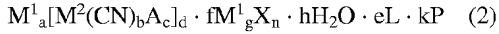
verfahren für Zinkcarboxylate sind z. B. in den Schriften US-A 4 783 445 und DE-A 197 37 547 beschrieben.

[0040] Multimetallcyanidverbindungen sind Komplexe, die je Formeleinheit mindestens zwei mit Cyanidionen komplex koordinierte Metalle, und ggf. weitere Liganden, enthalten. Bei genau zwei mit Cyanid koordinierten Metallen je Formeleinheit spricht man auch von Doppelmetallcyanidkomplexen (DMC).

[0041] Geeignete Multimetallcyanidverbindungen sind bekannt und in folgenden A-Schriften beschrieben: US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US 3,941,849, EP 283,148, EP 385,619, EP 654,302, EP 659,798, EP 665,254, EP 743,093, EP 755,716, US 4,843,054, US 4,877,906, US 5,158,922, US 5,426,081, US 5,470,813, US 5,482,908, US 5,498,583, US 5,523,386, US 5,525,565, US 5,545,601, JP 7,308,583, JP 6,248,068, JP 4,351,632 und US 5,545,601.

[0042] Multimetallcyanidkomplexe werden ebenfalls z. B. in den Schriften DD-A 148 957, EP-A 862 947, EP-A 654 302, EP-A 700 949, WO-A 98/16310, EP-A 222 453, EP-A 90 444, EP-A 90 445, WO-A 01/04177, WO-A 01/04181, WO-A 01/04182, WO-A 01/03830, DE-A 199 53 546 beschrieben.

[0043] Besonders geeignete Multimetallcyanid-Katalysatoren sind Doppelmetallcyanidverbindungen, insbesondere solche der Formel 2



5

10

15

[0044] Die Buchstaben M, A, X, L und P stehen für Atome oder Atomgruppen. CN und H₂O sind Cyanid und Wasser. Die hochgestellten Indices 1 und 2 dienen der Unterscheidung der verschiedenen M. Die tiefgestellten Indices _{a, b, c, a, g, n} sind stöchiometrische Indices und die Buchstaben f, h, e und k sind Molzahlen.

20

[0045] In der allgemeinen Formel 2 bedeuten

M¹ mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Mg²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Ru²⁺, Ru³⁺,

25

M² mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺,

30

wobei M¹ und M² gleich oder verschieden sein können,
A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat,

35

X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat,
wobei A und X gleich oder verschieden sein können,

40

L mindestens ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Polyester, Polycarbonat, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Sulfide, Amine, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Phosphide, Phosphite, Phosphane, Phosphonate, Phosphate,

45

P mindestens ein organischer Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenlykolsorbitanester, Polyalkylenlykolglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolodon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure, Maleinsäureanhydridcopolymer, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächenaktive und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure sowie die Salze, Ester und Amide der Gallensäure, Carbonsäureester mehrwertige Alkohole, Glycoside,

45

wobei a, b, d, g und n ganze oder gebrochene Zahlen größer null sind, und

wobei c, f, h, e und k ganze oder gebrochene Zahlen größer oder gleich null sind, und

50

wobei a, b, c, d, g und n so gewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung M¹[M²(CN)A] bzw. der Verbindung M¹X gewährleistet ist.

[0046] Als Carboxylatgruppen A bzw. X sind Formiat, Acetat und Propionat bevorzugt.

55

[0047] Die Multimetallcyanidverbindungen können kristallin oder amorph sein. Für k gleich null sind die Multimetallcyanidverbindungen in der Regel kristallin oder überwiegend kristallin. Für k größer null sind sie in der Regel kristallin, teilkristallin oder im wesentlichen amorph.

[0048] Die Primärpartikel der Multimetallcyanidverbindungen weisen vorzugsweise eine kristalline Struktur sowie einen Gehalt an plättchenförmigen Partikeln von mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Multimetallcyanidverbindung, auf. Die Plättchenform der Partikel führt dazu, daß der Anteil an katalytischer aktiver Oberfläche, bezogen auf die Gesamtoberfläche, zunimmt und damit die massenspezifische Aktivität steigt.

55

[0049] Unter dem Begriff "Primärpartikel" wird der einzelne Kristallit verstanden, wie er z. B. auf den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen zu sehen ist. Diese Primärpartikel können sich dann zu Agglomerationen, den so genannten Sekundärpartikeln, zusammenlagern.

60

[0050] Unter dem Begriff "plättchenförmig" wird verstanden, daß die Länge und Breite der Primärpartikel mindestens dreimal größer als die Dicke dieser Partikel ist.

60

[0051] Unter dem Begriff "kristalline Struktur" wird verstanden, daß im Festkörper nicht nur eine Nahordnung, wie beispielsweise eine Anordnung von z. B. 6 Kohlenstoff-Atomen um ein Metallatom herum, sondern auch eine Fernordnung existiert, d. h. man kann eine immer wiederkehrende Einheit, auch als Einheitszelle bezeichnet, definieren, aus der sich der gesamte Festkörper aufbauen läßt. Ist ein Festkörper kristallin, so äußert sich das unter anderem im Röntgendiffraktogramm. Im Röntgendiffraktogramm sieht man im Falle einer kristallinen Substanz "scharfe" Reflexe, deren Intensitäten deutlich, d. h. mindestens dreimal, größer sind als die des Untergrundes.

65

[0052] Statt plättchenförmig können die Primärpartikel auch z. B. stäbchenförmig, würzelförmig oder kugelförmig

sein.

[0053] Bevorzugte Multimetallcyanidverbindungen enthalten:

- als M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,
- als M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,
- als A Cyanidanion,
- als X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Formiat, Acetat, Propionat,
- als L mindestens einen mit Wasser mischbaren Liganden, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend tert-Butanol, Monoethylenglykoldimethylether (Glyme)
- als P Polyether.

[0054] Besonders bevorzugt sind Multimetallcyanidverbindungen der obigen Formel 2, bei denen k und e größer null sind. Diese Verbindungen enthalten das Multimetallcyanid, mindestens einen Liganden L und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

[0055] Ebenfalls besonders bevorzugt sind Multimetallcyanidverbindungen der obigen Formel 2, bei denen k gleich null und optional e gleich null ist. Diese Verbindungen enthalten keinen organischen Zusatzstoff P und optional keinen Liganden L.

[0056] Ganz besonders bevorzugt sind Multimetallcyanidverbindungen mit k und e gleich null, bei denen X ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend Formiat, Acetat und Propionat. Diese Verbindungen enthalten keinen organischen Zusatzstoff P und keinen Liganden L. Einzelheiten sind der WO-A 99/16775 zu entnehmen. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanidkatalysatoren bevorzugt; sowie Doppelmetallcyanidkatalysatoren, die kristallin und plättchenförmig sind (siehe WO-A 00/74845).

[0057] Außerdem besonders bevorzugt sind Multimetallcyanidverbindungen der Formel 2, bei denen f, e und k ungleich null sind. D. h. diese Verbindungen enthalten das Metallsalz $M^1_gX_n$, einen Liganden L und organische Zusatzstoffe P. Siehe WO-A 98/06312.

[0058] Die Herstellung der Multimetallcyanidverbindungen ist z. B. beschrieben in WO-A 00/74843, WO-A 00/74844, WO-A 00/74845, EP-A 862 947, WO-A 99/16775, WO-A 98/06312 und US-A 5 158 922. Üblicherweise vereinigt man eine wässrige Lösung des Metallsalzes $M^1_gX_n$ mit einer wässrigen Lösung des Cyanometallats $H_aM^2(CN)_bA_c$, wobei H für Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Dabei können die Metallsalzlösung und/oder die Cyanometallatlösung den wasserlöslichen Ligand L und/oder den organischen Zusatzstoff P enthalten. Nach dem Vereinigen der Lösungen gibt man ggf. Ligand L und/oder Zusatzstoff P hinzu. Bei der Katalysatorherstellung ist es vorteilhaft, intensiv zu rühren, z. B. mit Hochgeschwindigkeitsrührer. Der ausgefallene Niederschlag wird in üblicher Weise abgetrennt und ggf. getrocknet.

[0059] Den Ausgangsstoff Cyanometallat $H_aM^2(CN)_bA_c$ mit H gleich Wasserstoff (sog. Cyanometallat-Wasserstoffsäuren) kann man z. B. über saure Ionenaustauscher aus den entsprechenden Alkali- oder Erdalkalicyanometallaten herstellen, siehe z. B. die WO-A 99/16775.

[0060] Wie in der älteren, nicht veröffentlichten DE-Anmeldung Az. 100 09 568.2 beschrieben, kann man auch zunächst eine inaktive Katalysatorphase herstellen und diese dann durch Umkristallisation in eine aktive Phase überführen.

[0061] Weitere Details des Herstellungsverfahrens der Multimetallcyanidverbindungen findet der Fachmann in den Schriften der drei vorstehenden Absätze.

[0062] Ganz besonders bevorzugt verwendet man als Multimetallcyanidverbindung eine Verbindung, die erhältlich ist durch Umsetzung von wässriger Hexacyanocobalsäure $H_3[Co(CN)_6]$ mit wässriger Zinkacetat-Lösung. Diese Umsetzung kann man beispielsweise unter den in den Beispielen angegebenen Bedingungen vornehmen, siehe z. B. die dortige Herstellungsvorschrift.

[0063] Zu dem erfundungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen aliphatischen Polycarbonaten durch Polymerisation von CO_2 mit mindestens einem Epoxid ist folgendes zu sagen (die nachfolgend genannten Reaktionsbedingungen gelten in gleicher Weise für Zinkcarboxylat- und Multimetallcyanid-Katalysatoren, sofern nichts anderes gesagt wird):

Erfundungsgemäß wird der Katalysator in wasserfreier Form eingesetzt. Dies bedeutet, daß der Katalysator – abgesehen vom chemisch gebundenen Wasser (beispielsweise h mol Kristallwasser in der vorstehenden allgemeinen Formel 2) – kein Wasser bzw. nur unbedeutende Spuren Wasser enthält, insbesondere kein oberflächlich anhaftendes oder physikalisch in Hohlräume eingeschlossenes Wasser.

[0064] In einer bevorzugten Ausführungsform macht man daher den Katalysator vor seiner Verwendung wasserfrei. Besonders bevorzugt geschieht dies, in dem man den Katalysator vor Beginn der Polymerisation im Inertgasstrom oder im Vakuum bis zur Wasserfreiheit erwärmt. Üblicherweise verwendet man als Inertgas Stickstoff, Argon oder andere übliche Inertgase.

[0065] Die Temperatur, bis zu der der Katalysator erwärmt wird, beträgt in der Regel 80 bis 130°C. Die Dauer der Erwärmung beträgt üblicherweise 20 bis 300 min. Typische Werte sind 2 Stunden bei 120°C für Zinkcarboxylat- und 4 Stunden bei 130°C für Multimetallcyanid-Katalysatoren.

[0066] Man kann den Katalysator z. B. in den Polymerisationsreaktor vorlegen, im Inertgasstrom wasserfrei machen (ausheizen) und – ggf. nach Abkühlen – im selben Reaktor die Polymerisation vornehmen, d. h. wasserfrei machen des Katalysators und Polymerisation können auf einfache Weise im selben Gefäß erfolgen.

[0067] Man kann jedoch ebenso den Katalysator durch Erwärmen im Vakuum oder andere geeignete Trocknungsmethoden wasserfrei machen.

[0068] In einer bevorzugten Ausführungsform wird der wasserfreie Katalysator danach in einem inertem Reaktionsmedium gelöst bzw. dispergiert (suspendiert bzw. emulgiert), bevor die Polymerisation begonnen wird. Das Lösen bzw. Dispergieren kann unter Rühren erfolgen.

[0069] Als inertes Reaktionsmedium sind alle Stoffe geeignet, die die Katalysatoraktivität nicht negativ beeinflussen,

DE 101 47 712 A 1

insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylole, Benzol, außerdem aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Isobutylchlorid. Ebenso sind Ether wie Diethylether geeignet, weiterhin Tetrahydrofuran, Diethylenglykoldimethylether (Diglyme), Di-oxan, und Nitroverbindungen wie Nitromethan. Bevorzugt verwendet man Toluol.

[0070] Das inerte Medium kann man beispielsweise als solches oder bevorzugt mit einem Gasstrom in den Polymerisationsreaktor hineindrücken, wobei man als Gas ein Inertgas wie Stickstoff oder auch den Reaktionspartner CO₂ verwenden kann. 5

[0071] Bevorzugt legt man den Katalysator zunächst in den Reaktor vor, macht ihn durch Erwärmen im Inertgasstrom wasserfrei, lässt ggf. abkühlen und drückt unter Röhren das inerte Reaktionsmedium mit Gas in den Reaktor.

[0072] Bezogen auf die Katalysatorkonzentration bevorzugt 0,01 bis 20, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%. Bezogen auf die Summe aus Epoxid und inertem Reationsmedium beträgt die Katalysatorkonzentration bevorzugt 0,01 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%. 10

[0073] In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform, arbeitet man ohne inertes Reaktionsmedium.

[0074] Erfahrungsgemäß bringt man den Katalysator zunächst mit zumindest einer Teilmenge des CO₂ in Kontakt, bevor man das Epoxid zufügt. Dabei bedeutet "mit zumindest einer Teilmenge", daß man, bevor man das Epoxid zufügt, entweder eine Teilmenge der insgesamt verwendeten CO₂-Menge zugibt, oder bereits die CO₂-Gesamtmenge. 15

[0075] Bevorzugt fügt man nur eine Teilmenge des CO₂ zu und besonders bevorzugt beträgt diese Teilmenge 20 bis 80, insbesondere 55 bis 65 Gew.-% der CO₂-Gesamtmenge.

[0076] Üblicherweise fügt man das CO₂ als Gas hinzu und die CO₂-Menge wird – in Abhängigkeit von der Temperatur – über den CO₂-Gasdruck eingestellt. Bei Raumtemperatur (23°C) im Reaktor beträgt der CO₂-Druck vor der Zugabe des Epoxids (nachfolgend CO₂-Vordruck genannt), welcher der bevorzugten CO₂-Teilmengen entspricht, bei Verwendung der Zinkcarboxylat-Katalysatoren 5 bis 70, insbesondere 10 bis 30 bar, und bei Verwendung der Multimetallcyanid-Katalysatoren 5 bis 70, insbesondere 10 bis 50 bar. Typische Werte für den CO₂-Vordruck sind 15 bar für Zinkcarboxylat-Katalysatoren und 50 bar für Multimetallcyanid-Katalysatoren, jeweils bei 23°C. 20

[0077] Alle Druckangaben sind Absolutdrucke. Der CO₂-Vordruck kann diskontinuierlich auf einmal oder aufgeteilt in mehrere Schritte, eingestellt werden, oder auch kontinuierlich über einen bestimmten Zeitraum linear oder einem linearen exponentiellen oder stufenweisen Gradienten folgend, eingestellt werden.

[0078] Bei der Wahl des CO₂-Vordrucks ist der Druckanstieg im Reaktor aufgrund der nachfolgenden Erwärmung des Reaktors auf die Reaktortemperatur zu beachten. Der CO₂-Vordruck (z. B. bei 23°C) ist so zu wählen, daß der gewünschte CO₂-Enddruck bei Reaktionstemperatur (z. B. 80°C) nicht überschritten wird. 30

[0079] Das Inkontaktbringen des Katalysators mit CO₂ findet in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 80°C, bevorzugt 20 bis 40°C statt. Besonders bevorzugt arbeitet man bei Raumtemperatur (23°C). Die Dauer des Inkontaktbringens von Katalysator und CO₂ ist abhängig vom Reaktorvolumen und beträgt üblicherweise 30 sec bis 120 min.

[0080] In der Regel wird der Katalysator bzw. die Lösung bzw. Dispersion des Katalysators im inertem Reaktionsmedium, während des Inkontaktbringens mit dem CO₂ gerührt. 35

[0081] Erst nachdem der Katalysator mit CO₂ in Kontakt gebracht wurde, wird das Epoxid in den Reaktor gegeben. Das Epoxid wird üblicherweise als solches oder bevorzugt mit einer geringen Menge Inertgas oder CO₂ in den Reaktor gedrückt.

[0082] Die Zugabe des Epoxids erfolgt üblicherweise unter Röhren und kann auf einmal (insbesondere bei kleinem Reaktorvolumen) oder kontinuierlich über einen Zeitraum von in der Regel 1 bis 100 min, bevorzugt 10 bis 40 min erfolgen, wobei die Zugabe zeitlich konstant sein kann, oder einen Gradienten folgen kann, der z. B. auf- oder absteigend, linear, exponentiell oder stufenweise sein kann. 40

[0083] Die Temperatur bei der Zugabe des Epoxids liegt in der Regel bei 20 bis 100, bevorzugt 20 bis 70°C. Insbesondere kann man a) entweder das Epoxid bei niedriger Temperatur (z. B. Raumtemperatur 23°C) zugeben und dann den Reaktor auf die Reaktionstemperatur T_R (z. B. 80°C) einstellen oder b) umgekehrt erst den Reaktor auf die Reaktionstemperatur T_R einstellen und dann das Epoxid zufügen. Variante a) ist bevorzugt. 45

[0084] Der Reaktor wird demnach vor oder – bevorzugt – nach der Zugabe des Epoxids auf die Reaktionstemperatur T_R gebracht. Die Reaktionstemperatur stellt man üblicherweise auf 30 bis 180, insbesondere 50 bis 130°C ein. Dies geschieht üblicherweise durch Erwärmen des Reaktors unter Röhren. Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 40 bis 120, bevorzugt 60 bis 90°C. Typische Werte sind 80°C für Zinkcarboxylat- und 65 bis 80°C für Multimetallcyanid-Katalysatoren. 50

[0085] Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur gibt man, bevorzugt unter Röhren, die verbliebene Restmenge des CO₂ in den Reaktor, sofern nicht beim Inkontaktbringen des Katalysators mit CO₂ bereits die CO₂-Gesamtmenge zugeführt wurde (siehe oben). Üblicherweise stellt man die CO₂-Menge wiederum über den CO₂-Gasdruck ein. Bevorzugt wird solange CO₂ zugegeben, bis der CO₂-Druck (nachfolgend CO₂-Enddruck genannt) bei Verwendung von Zinkcarboxylat-Katalysatoren 1 bis 200, bevorzugt 10 bis 100 bar und bei Verwendung von Multimetallcyanid-Katalysatoren 20 bis 200, bevorzugt 80 bis 100 bar, beträgt. Typische Werte für den CO₂-Enddruck sind 20 bis 100 bar für Zinkcarboxylat- und 100 bar für Multimetallcyanid-Katalysatoren. 55

[0086] Alle Druckangaben sind Absolutdrucke. Die in diesem Verfahrensschritt zugegebene CO₂-Menge (CO₂-Enddruck) hängt naturgemäß auch von der CO₂-Teilmenge ab, die zuvor bereits zugefügt worden war. Aus den genannten CO₂-Drucken und Reaktionstemperaturen ergibt sich, daß das CO₂ im Reaktor im überkritischen Zustand (d. h. flüssig) vorliegen kann. Insbesondere bei CO₂-Enddrucken über 74 bar und Reaktionstemperaturen T_R über 31°C liegt das CO₂ im superkritischen Zustand vor. Im Gegensatz zu üblichen chemischen Reaktionen in kritischem CO₂ ist das CO₂ im vorliegenden Verfahren jedoch nicht nur Reaktionsmedium, sondern zugleich Einsatzstoff (Reaktionspartner) und Reaktionsmedium. 60

[0087] Der CO₂-Enddruck kann diskontinuierlich auf einmal oder kontinuierlich eingestellt werden wie für den CO₂-Vordruck beschrieben. 65

DE 101 47 712 A 1

[0088] Nach Erreichen des CO₂-Enddrucks kann man diesen durch Nachdosieren des verbrauchten CO₂ aufrecht erhalten, falls erforderlich. Wird kein CO₂ nachdosiert, so fällt in der Regel der CO₂-Druck während der Reaktion durch Verbrauch von CO₂ ab. Dieses Vorgehen ist ebenso möglich.

[0089] Üblicherweise beträgt die Zeit zur Vervollständigung der Polymerisationsreaktion 60 bis 500 min, bevorzugt 5 120 bis 300 min. Ein typischer Wert für diese Nachreaktionszeit sind 3 bis 4 Stunden. Üblicherweise hält man dabei die Reaktionstemperatur konstant; man kann sie jedoch auch anheben oder absenken je nach Fortgang der Reaktion.

[0090] Die bei dem Verfahren verwendeten Mengenverhältnisse CO₂ : Epoxid richten sich in bekannter Weise nach den gewünschten Eigenschaften des Polymeren. Üblicherweise beträgt das Mengenverhältnis (Gewichtsverhältnis) Gesamtmenge CO₂ : Gesamtmenge Epoxid 1 : 1 bis 2 : 1.

10 [0091] In einer bevorzugten Ausführungsform nimmt man alle vorgenannten Verfahrensschritte unter Ausschluss von Wasser vor: nicht nur der Katalysator, sondern auch das inerte Reaktionsmedium, das CO₂ sowie das Epoxid sind wasserfrei bzw. werden in üblicher Weise wasserfrei gemacht.

[0092] Nach Abklingen der Polymerisationsreaktion arbeitet man den Reaktorinhalt auf das Polycarbonat auf. Dies geschieht in bekannter Weise. In der Regel lässt man den Reaktor unter Röhren abkühlen, stellt den Druckausgleich mit der Umgebung her (Belüften des Rektors) und fällt das Polycarbonat-Polymer aus, indem man den Reaktorinhalt in ein geeignetes Fällmedium gibt.

15 [0093] Üblicherweise verwendet man als Fällmedium Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, oder Ketone wie Aceton. Methanol ist bevorzugt. Es ist vorteilhaft, das Fällmedium mit Salzsäure oder einer anderen geeigneten Säure auf pH 0 bis 5,5 anzusäuern.

20 [0094] Das ausgefällte Polymer kann wie üblich abgetrennt werden, z. B. durch Filtration, und im Vakuum getrocknet werden.

[0095] In manchen Fällen befindet sich ein Teil des Reaktionsproduktes Polycarbonat auch im Fällmedium gelöst bzw. dispergiert, beispielsweise im angesäuerten Methanol. Dieses Polycarbonat kann in üblicher Weise durch Entfernen des Fällmittels isoliert werden. Beispielsweise kann man das Methanol bei verminderter Druck abdestillieren, etwa am Rotationsverdampfer.

25 [0096] Aus der vorstehenden Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich ein bevorzugtes Verfahren, daß im wesentlichen die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

1. Wasserfrei machen des Katalysators
2. Vorlegen des wasserfreien Katalysators in einen Polymerisationsreaktor
3. Optional Zufügen eines inerten Reaktionsmediums
4. Zufügen von Kohlendioxid
5. Zufügen des Epoxids
6. Erwärmen des Rektors auf die Reaktionstemperatur
7. Optional zufügen von weiterem Kohlendioxid
8. Nach Abklingen der Polymerisationsreaktion Aufarbeiten des Reaktorinhaltes auf das Polycarbonat,

wobei die Schritte 5 und 6 vertauscht sein können (erst Erwärmen, dann Epoxid-Zugabe).

[0097] Wie bereits erwähnt, kann man den Katalysator durch Erwärmen unter Inertgas im Reaktor wasserfrei machen, 40 wodurch die Schritte 1 und 2 zusammenfallen.

[0098] Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber den Verfahren des Standes der Technik folgende Vorteile auf:

- i) Die benötigten Katalysatormengen sind deutlich geringer, d. h. pro Gramm Katalysator werden mehr Gramm Polymer erzeugt. Dies erhöht die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.
- ii) Die Polymerisationszeit ist mit 1 bis 10 insbesondere 2 bis 5 Stunden, typischerweise etwa 3 bis 4 Stunden erheblich kürzer, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark verbessert.
- iii) Die gewichtsmittleren Molekulargewichte \bar{M}_w der erhaltenen Polycarbonate sind mit 30.000 bis 1.000.000 deutlich höher als nach dem Stand der Technik. Aus Polycarbonaten mit diesen Molekulargewichten lassen sich Formmassen bzw. Formteile, Folien, Filme und Fasern mit guten Gebrauchseigenschaften, insbesondere guten mechanischen Eigenschaften, herstellen.
- iv) Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen lässt sich die Polymerisationsreaktion so steuern, daß kaum oder sogar gar keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen. Insbesondere wird die Entstehung der störenden Polyether-Homopolymere (III im eingangs angegebenen Reaktionsschema) und der störenden cyclischen Carbonate IV deutlich vermindert oder unterbleibt ganz. Die verminderten bzw. fehlenden Nebenprodukte III und IV erhöhen die Ausbeute an Polycarbonat und verbessern so die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Das Fehlen der Nebenprodukte erspart außerdem eine aufwendige Abtrennung vom Hauptprodukt. Dies verbessert die Wirtschaftlichkeit erheblich.
- v) Weiterhin verbessern sich durch den geringen bzw. nicht nachweisbaren Gehalt an störenden Nebenprodukten die mechanischen und andere Eigenschaften der Polycarbonate und der daraus hergestellten Formteile.

60 [0099] Insbesondere lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Polycarbonate herstellen, die keine oder nur unbedeutende Mengen cyclische Carbonate und keine oder nur unbedeutende Mengen Polyether enthalten.

[0100] Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen lässt sich im Verfahrensprodukt Polycarbonat das Verhältnis von alternierenden Polycarbonat I zu Polyethercarbonat II einstellen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate weisen in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 50, bevorzugt mindestens 70, insbesondere 75 bis 95% Carbonatverknüpfungen in der Polymerkette auf.

[0101] Ein hoher Anteil an Carbonatverknüpfungen bedeuten einen geringen Anteil Polyethersegmente in der Polymerkette. Reines alternierendes Polycarbonat I hat 100% Carbonatverknüpfungen. Ein hoher Anteil Carbonatverknüp-

fungen im Verfahrensprodukt bedeutet demnach, daß das Verfahrensprodukt dem alternierenden Polycarbonat I nahe kommt. Ist der Anteil Carbonatverknüpfungen geringer, so kommt das Verfahrensprodukt dem Polyethercarbonat II nahe.

[0102] Zu den Reaktionsbedingungen, welche die Polymerisationsreaktion bezüglich des Verhältnisses Hauptprodukte I und II/Nebenprodukte III und IV, und insbesondere bezüglich des Anteils an Carbonatverknüpfungen im Hauptprodukt I bzw. II und damit die (mechanischen und anderen) Eigenschaften, steuern, gehören insbesondere der Katalysator, aber auch die Menge an Epoxid und CO₂, der CO₂-Vordruck und -Enddruck, und die Temperaturführung der Reaktion. 5

[0103] So ergeben z. B. für PO als Epoxid Zinkcarboxylat-Katalysatoren überwiegend Polycarbonate mit > 90% Carbonatverknüpfungen. Sie haben hohes E-Modul und geringe Bruchdehnung und sind zäh-fest. Solche zäh-festen Polycarbonate eignen sich z. B. zur Herstellung von Formteilen. 10

[0104] Multimetallcyanid-Katalysatoren ergeben hingegen mit PO eher Polycarbonate mit 70 bis 90% Carbonatverknüpfungen. Sie haben niedriges E-Modul und hohe Bruchdehnung und sind flexibel. Solche flexiblen Polycarbonate eignen sich z. B. zur Herstellung von Folien und Filmen. 15

[0105] Erstere zäh-feste Polycarbonate ähneln in E-Modul und Bruchdehnung Polyester wie Polybutylenterephthalat (z. B. Ultradur® von BASF), letztere flexible Polycarbonate ähneln bezüglich E-Modul und Bruchdehnung aromatisch-aliphatischen Copolyestern (z. B. Ecoflex® von BASF) oder Polyethylenen wie LLDPE (linear low density polyethylene) oder LDPE (low density polyethylene). 15

[0106] Insbesondere weisen die erfundungsgemäßen Polycarbonate, sofern sie unter Verwendung eines Zinkcarboxylat-Katalysators hergestellt wurden, ein E-Modul über 500 MPa auf, bestimmt im Zugversuch bei 23°C an zylindrischen Strängen von 2,5 mm Durchmesser bei 25 mm Einspannlänge, 10 mm Messlänge Standardweg, 50 mm/min Zuggeschwindigkeit und 10 kN Zugkraft. 20

[0107] Außerdem weisen die erfundungsgemäßen Polycarbonate, sofern sie unter Verwendung eines Multimetallcyanid-Katalysators hergestellt wurden, eine Bruchdehnung über 500% auf, bestimmt im Zugversuch bei 23°C an zylindrischen Strängen von 2,5 mm Durchmesser bei 25 mm Einspannlänge, 10 mm Messlänge Standardweg, 50 mm/min Zuggeschwindigkeit und 10 kN Zugkraft. 25

[0108] Die Einzelheiten zur Herstellung der zylindrischen Stränge und zur Messung des E-Moduls und der Bruchdehnung sind wie folgt: die Polycarbonate werden bei 60 bis 80°C 4 bis 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Es werden 4 bis 5 g des Materials in ein Schmelzfluss-Kapillarrheometer (z. B. Typ MP-D von Fa. Göttfert) gegeben. Nach 3 bis 4 min Vorheizen werden die Stränge mit 2,16 kg Belastung bei 150°C durch die Düse des Rheometers (zylindrische Düse von 2 mm Durchmesser) extrudiert und an Luft abkühlen gelassen. Zugversuch: die ca. 50 mm langen Stränge von 2,5 mm Durchmesser werden bei einer Zugkraft von 10 kN und einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min untersucht, wobei die Einspannlänge (Abstand der Klemmbacken) 25 mm und die Messlänge Standardweg 10 mm beträgt. Die Messung wird nach DIN 53455-3 vorgenommen. 30

[0109] Diese Polycarbonate sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

[0110] Die Wahl des Katalysators bestimmt demnach im wesentlichen das Eigenschaftsbild der Polycarbonate. 35

[0111] Das erfundungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Polycarbonat-Formmassen mit maßgeschneiderten, innerhalb weiter Grenzen variierbaren Eigenschaften, insbesondere maßgeschneiderten und variierbaren mechanischen Eigenschaften.

[0112] Die erfundungsgemäßen Polycarbonate, insbesondere mit Ethylenoxid hergestellte Polycarbonate, zeichnen sich durch gute Bioabbaubarkeit aus, d. h. sie werden durch im Boden befindliche Mikroorganismen, Sonnenlicht, Hydrolyse oder mehrere dieser Mechanismen vergleichsweise schnell abgebaut. 40

[0113] Gegenstand der Erfindung sind demnach auch die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate, insbesondere auch solche mit mindestens 50, insbesondere mindestens 70% Carbonatverknüpfungen in der Polymerkette, und solche mit guter Bioabbaubarkeit.

[0114] Weiterhin sind thermoplastische Formmassen Gegenstand der Erfindung, die die genannten Polycarbonate enthalten. Weitere Bestandteile dieser Formmassen können Polymere sein, z. B. Polyester wie Polybutylenterephthalat, Polyethylen, sowie bioabbaubare Polymere. Beispielhaft seien für letztere aromatisch-aliphatischen Copolyester (z. B. Ecoflex® von BASF), Polymere auf Basis von Milchsäure (Polylactide) oder von Stärke (starch polymers), Polyanhydride, Polyhydroxybutyrate, Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Celluloseacetate und Stärkeacetate genannt. 45

[0115] Sie sind dem Fachmann bekannt und z. B. in folgenden Schriften beschrieben, weshalb sich nähere Angaben erübrigen:

M. Vert et al., Biodegradable Polymers and Plastics (Second International Scientific Workshop on Biodegradable Polymers and Plastics), Royal Society of Chemistry, Cambridge 1992, Special Publication 109;

Y. Doi et al., Biodegradable Plastics and Polymers (Proceedings of the Third International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers, Osaka), Elsevier, Amsterdam 1994, Studies in Polymer Science, 12;

G. J. Griffin, Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers, Blackie, London 1994.

[0116] Die thermoplastischen Formmassen können außerdem übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Solche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel sind Gleit und Entformungsmittel, Farbstoffe wie Pigmente und Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, faser- und pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel und Antistatika in den für diese Mittel üblichen Mengen. 60

[0117] Die Herstellung der erfundungsgemäßen Formmassen kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Kneter, Walzenstuhl oder Kalander bei Temperaturen von 150 bis 300°C. Die Komponenten können jedoch auch ohne Schmelzen "kalt" vermischt werden und das pulvrig oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert. 65

[0118] Aus den Formmassen lassen sich Formkörper aller Art, auch Folien, Filme, Beschichtungen und Flächengebilde sowie Fasern, herstellen. Die Herstellung der Folien kann durch Extrudieren, Walzen, Kalandrieren und andere dem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen. Die erfundungsgemäßen Formmassen werden dabei durch Erwärmen und/ oder

DE 101 47 712 A 1

Friktion allein oder unter Mitverwendung von weichmachenden oder anderen Zusatzstoffen zu einer verarbeitungsfähigen Folie oder einem Flächengebilde (Platte) geformt. Die Verarbeitung zu dreidimensionalen Formkörpern aller Art erfolgt beispielsweise durch Spritzguß.

5 [0119] Als Beschichtungen kommen z. B. Beschichtungen von Oberflächen aus Papier, Holz, Kunststoff, Metall oder Glas in Betracht.

[0120] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Filmen, Beschichtungen und Fasern. Des weiteren sind die durch Verwendung der thermoplastischen Formmassen erhältlichen Formkörper Folien, Filme, Beschichtungen und Fasern Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

10

Beispiele

1. Einsatzstoffe

15 [0121] Es wurden folgende Katalysatoren verwendet:

Zn(Glu): Zinkglutarat, hergestellt wie folgt:

In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührknochen, Heizbad und einer Wasserauskreiseeinrichtung versehen war, wurden 35 g zerriebenes Zinkoxid in 250 ml absolutem Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 52 g Glutarsäure wurde unter Röhren 2 Stunden auf 55°C erwärmt. Danach wurde bis zum Sieden erhitzt, wobei unter Rückfluss das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert wurde, bis kein Wasser mehr überging. Das Toluol wurde abdestilliert und der Rückstand bei 80°C im Hochvakuum getrocknet.

[0122] DMC: Doppelmetallcyanidverbindung, hergestellt wie folgt:

In einem Rührkessel mit einem Volumen von 800 l, ausgestattet mit einer Schrägbalattturbine, Tauchrohr für die Dosierung, pH-Elektrode, Leitfähigkeitmeßzelle und Streulicht-Sonde, wurden 370 kg wässrige Hexacyanocobaltsäure H₃[Co(CN)₆] (Cobaltgehalt 9 g/l) vorgelegt und unter Röhren auf 50°C erwärmt. Anschließend wurden unter Röhren (Rührleistung 1 W/l) 209,5 kg wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zinkgehalt 2,7 Gew.-%), welche auf ebenfalls 50°C temperiert war, innerhalb von 50 min zudosiert. Anschließend wurden 8 kg Pluronic® PE 6200 (dies ist ein EO-PO-Blockcopolymer mit 20 Gew.-% EO und einem mittleren Molekulargewicht von etwa 2000 bis 5000, erhältlich von BASF) und 10,7 kg Wasser unter Röhren zugegeben. Dann wurden 67,5 kg wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zinkgehalt: 2,7 Gew.-%) unter Röhren (Röhrenergie: 1 W/l) bei 50°C innerhalb 20 min zudosiert. Die Suspension wurde bei 55°C solange nachgerührt bis der pH-Wert von 3,7 auf 2,7 gefallen war und konstant blieb. Die so erhaltene Fällsuspension wurde anschließend mittels einer Filterpresse abfiltriert und in der Filterpresse mit 400 l Wasser gewaschen. Der erhaltene feuchte Filterkuchen wurde in einer Umluftöfen bei 60°C bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

[0123] Als Monomere wurden handelsübliche Qualitäten von BASF ohne weitere Reinigung verwendet:

35 CO₂: Kohlendioxid

EO: Ethylenoxid

PO: Propylenoxid

[0124] Das inerte Reaktionsmedium Toluol wurde über Natrium getrocknet.

40

2. Versuchsvorschrift zur Polymerisation

a) Wasserfrei machen des Katalysators

45 [0125] Der Katalysator (Art und Menge siehe Tabellen) wurde in einen Reaktor vorgelegt. Es wurde ein 300 ml-Autoklav aus Edelstahl, der mit einem mechanischen Rührer ausgestattet war, bzw. für die Scale-up Versuche (Tabellen 3A und 3B) ein 3,5 l-Autoklav mit mechanischem Rührer verwendet. Nach Verschließen des Reaktors wurde mit N₂-Gas gespült, unter N₂-Strom auf 130°C aufgeheizt und 4 Stunden bei diesen Bedingungen gehalten. Danach ließ man auf Raumtemperatur abkühlen.

50

b) Polymerisation

[0126] Das inerte Reaktionsmedium Toluol (Menge siehe Tabellen) wurde mit CO₂-Gas in den Reaktor gedrückt. Danach wurde bei Raumtemperatur (23°C) solange CO₂ in den Reaktor gedrückt, bis der in den Tabellen angegebene CO₂-Vordruck erreicht war. Die Dauer dieses Inkontaktbringens des Katalysators mit CO₂ betrug je nach CO₂-Vordruck und Reaktorvolumen 1 bis 120 min. Danach wurde das Epoxid (Art und Menge siehe Tabellen) mit CO₂-Gas in den Reaktor gedrückt und danach der Reaktor auf die in den Tabellen angegebene Reaktionstemperatur T_R aufgeheizt. Anschließend wurde bei der Reaktionstemperatur T_R solange CO₂ in den Reaktor gedrückt, bis der in den Tabellen angegebene CO₂-Enddruck erreicht war. Der Reaktor wurde eine bestimmte Zeit bei der Reaktionstemperatur T_R gehalten (Zeitdauer siehe Tabellen), wobei kein CO₂ nachdosiert wurde. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen.

60

c) Aufarbeitung

[0127] Der Reaktor wurde belüftet und der Reaktorinhalt wurde in 1 l Methanol, das mit 5 ml konz. Salzsäure (37 Gew.-%) angesäuert war, eingegossen. Es fiel ein Polymer aus, das abfiltriert und über Nacht bei 60°C im Vakuum getrocknet wurde. Bei einigen Beispielen (in den Tabellen durch nachgestelltes R gekennzeichnet) wurde außerdem die beim Abfiltrieren erhaltene Methanol-Flüssigphase am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Man erhielt einen polymerhaltigen Rückstand.

DE 101 47 712 A 1

3. Messungen

[0128] Um zu klären, ob das erhaltene Polymer eine Mischung (Blend) aus alternierendem Polycarbonat (I im ein-
gangs erwähnten Schema) und Polyether-Homopolymer III oder ein statistisches Polyethercarbonat-Copolymer II ist,
wurden auf einem NMR-Spektrometer AMX 300 der Fa. Bruker ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von reinem alternierenden
Polycarbonat I, von reinem Polyether-Homopolymer III und von dem erhaltenen Polymer aufgenommen und miteinan-
der verglichen. Es ergab sich, daß das ausgefallene Polymer ein Polyethercarbonat-Copolymer war und kein Blend.

5

[0129] Das ausgefällte Polymer, sowie das aus der Methanol-Flüssigphase gewonnene Polymer im Falle der R-Bei-
spiele, wurden auf Molekulargewichte, Glasübergangs- und Schmelztemperaturen, sowie auf den Anteil Carbonatver-
knüpfungen, und auf Nebenprodukte (cyclische Carbonate und Polyether), untersucht.

10

[0130] Die in den Tabellen angegebenen Molekulargewichte der Polymere (Gewichtsmittel \bar{M}_w und Zahlenmittel \bar{M}_n)
wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die Einzelheiten waren wie folgt:
Eluent: Hexafluoroisopropanol (HFIP)

10

Flußrate: 0,5 ml/min

15

GPC-Anlage: 150 C ALC/GPC von Fa. Waters

Detektor: Differentialrefraktometer ERC 7510 von Fa ERC

Säulen: HFiP Gel Vorsäule und HFiP Gel linear Trennsäule, beide von Fa. Polymer Laboratories

Kalibration: mit engverteilten Polymethylmethacrylat-Standards mit Molekulargewichten M von 505 bis 2.740.000 von
Fa. PSS

Temperatur: 42°C.

20

[0131] Die in den Tabellen angegebenen Glasübergangstemperaturen T_g und Schmelztemperaturen T_m wurden mittels
Differential Scanning Calorimetry (DSC) nach DIN 53765 bestimmt. Die Einzelheiten waren wie folgt: Aufheizen von
Raumtemperatur auf 180°C, Abkühlen auf -100°C, Aufheizen auf 180°C, Rate jeweils 20 K/min, Bestimmung im zweiten Lauf.

[0132] Die in den Tabellen angegebenen Daten zum Anteil Carbonatverknüpfungen im Polymer, und zum Vorhanden-
sein von Nebenprodukten (cyclische Carbonate und Polyether), wurden anhand von ^1H -NMR-Spektren des ausgefallenen
Polymers ermittelt. Dazu wurden ^1H -NMR-Spektren des Polymers auf einem ^1H -NMR-Spektrometer AMX 300 der Fa.
Bruker aufgenommen und qualitativ sowie quantitativ ausgewertet.

25

4. Ergebnisse

30

[0133] Die nachfolgenden Tabellen fassen die Ergebnisse zusammen. Die mit A bezeichneten Tabellen enthalten die
Reaktionsbedingungen (siehe obige Versuchsvorschrift) und die mit B bezeichneten Tabellen geben die Ergebnisse an.

[0134] Es bedeuten:

Dauer: Zeitdauer des Nachreagierenlassens

35

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht \bar{M}_w

M_n : zahlenmittleres Molekulargewicht \bar{M}_n

T_g : Glasübergangstemperatur des Polycarbonats

T_m : Schmelztemperatur des Polycarbonats

Anteil CV: Anteil der Carbonatverknüpfungen im Polymer

40

Nebenprodukte: "nein" bei einem Gehalt an cyclischen Carbonaten und Polyethern von zusammengenommen kleiner
gleich 5 Gew.-%, "ja" bei einem Gehalt größer 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer

-: nicht bestimmt

V: zum Vergleich

R: Untersuchung des Rückstandes aus der Methanol-Flüssigphase.

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 1A: CO₂/PO-Copolymer, Variation von CO₂-Druck und Temperatur, Bedingungen

Beispiel	Katalysator Art	Menge [g]	Toluol [ml]	Vordruck CO ₂ [bar]	Epoxid Art	Menge [ml]	Temp. T _R [°C]	Enddruck CO ₂ [bar]	Dauer [h]
1 V1)	DMC	2	70	—	PO	24	80	—	3
2 V2)	DMC	2	70	50	PO	24	80	100	3
3	DMC	2	70	50	PO	24	80	150	3
4	DMC	2	70	50	PO	24	80	100	3
5	DMC	1	70	50	PO	24	80	100	3
5a3)	DMC	1	70	50	PO	24	80	100	3
6	DMC	2	70	30	PO	24	80	50	3
7 V	DMC	2	70	10	PO	24	80	20	3
8 V	DMC	2	70	10	PO	24	50	20	3
9 V	DMC	2	70	50	PO	24	50	100	3
10	DMC	2	70	50	PO	24	65	100	3
10a5)	DMC	2	70	50	PO	24	65	100	3
11	Zn (Glu)	2 , 5	70	10	PO	24	80	20	4
12	Zn (Glu)	2 , 5	70	25	PO	24	80	30	4
13	Zn (Glu)	2 , 5	70	20	PO	24	80	25	4
14	Zn (Glu)	2 , 5	70	50	PO	24	80	100	4
15	Zn (Glu)	2 , 5	70	50	PO	24	80	100	4

1) Es wurde nur PO (ohne CO₂) homopolymerisiert.

2) Der Katalysator wurde nicht durch Auslezen wasserfrei gemacht.

3) Der Katalysator wurde außerhalb des Reaktors durch Auslezen wasserfrei gemacht und danach in den Reaktor vorgelegt.
5) Beispiel 10 wurde wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu prüfen.

Tabelle 1B: CO₂/PO-Copolymer, Variation von CO₂-Druck und Temperatur, Ergebnisse

Beispiel	Ausbeute [g]	M _w [%]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]	T _m [°C]	Anteil CV [%]	Neben- produkte
1 V1)	17,9	89,5	60000	21900	2,7	-	-	nein
2 V2)	0	0	kein Produkt erhalten				-	nein
3	28,3	88,6	380000	71600	6,7	17	-	78,6 nein
4	26,5	84,7	444000	96000	4,6	18	-	74,4 nein
5	20,7	66,3	352000	63000	5,6	-	-	73,9 nein
5a3)	31,4	98,5	280000	64000	4,4	-	-	78,4 nein
6	20,1	71,6	243000	73700	3,3	-	-	53,3 nein
7 V	16,1	-	66000	14000	4,7	-	-	ja
8 V	3,2	10,2	102000	14800	6,9	-	-	74,3 ja
8R V4)	16,1	-	27600	10000	2,8	-64	-	- ja
9 V	14,3	68,9	334000	42000	8,0	-63	-	- ja
10	29,5	90,3	445000	63000	7,1	20	-	83,4 nein
10a5)	29,2	90,1	457000	83000	5,5	22	-	81,7 nein
11	23,1	69,2	550000	75000	7,3	-	-	88,2 nein
12	22,0	70	496000	63000	7,9	29	-	88 nein
13	21,8	64	328000	54700	6,0	33	-	93 nein
14	18,0	52	196000	22000	8,9	28	-	97 nein
15	24,0	63	267000	46000	5,8	25	-	96 nein

1) Es wurde nur PO (ohne CO₂) homopolymerisiert. 2) Der Katalysator wurde nicht durch Ausheizen wasserfrei gemacht.

3) Der Katalysator wurde außerhalb des Reaktors durch Ausheizen wasserfrei gemacht und danach in den Reaktor vorgelegt.

4) Es wurde der polymerartige Rückstand untersucht, der in Beispiel 8 nach dem Ausfällen des Polymers in der Flüssigphase verblieb und durch Entfernen des Methanols isoliert wurde. 5) Beispiel 10 wurde wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu prüfen.

[0135] Beispiel 2V zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einem nicht wasserfreien Katalysator nicht funktionierte. Es belegt, daß es erfundungswesentlich ist, den Katalysator in wasserfreier Form einzusetzen.

[0136] Die Beispiele 3 bis 8V illustrieren den Einfluss der Variation des CO₂-Enddrucks. Bei CO₂-Enddrucken von

DE 101 47 712 A 1

150 bis 50 bar (Beispiele 3 bis 6) wurden Polycarbonate mit Molmassen \bar{M}_w über 200.000 erhalten, die maximal 5 Gew.-% unerwünschte Nebenprodukte (Summe aus cyclischen Carbonaten und Polyethern) enthielten. Dagegen erhielt man bei CO₂-Enddrucken von 20 bar (Beispiele 7V bis 8RV) Polycarbonate mit Molmassen \bar{M}_w bis ca. 110.000, die mehr als 5 Gew.-% Nebenprodukte enthielten.

- 5 [0137] Das Beispielpaar 4/5 illustriert die Variation der Katalysatormenge.
- [0138] Die Beispiele 9V und 10 illustrieren den Einfluss der Variation der Reaktionstemperatur T_R. Bei Temperaturen von 50°C (Beispiel 9V) erhielt man Polycarbonate, die mehr als 5 Gew.-% unerwünschte Nebenprodukte enthielten. Hingegen ergaben Temperaturen von 65°C (Beispiel 10) Polycarbonate mit maximal 5 Gew.-% Nebenprodukten.
- 10 [0139] Das Beispielpaar 10/10a illustriert die gute Reproduzierbarkeit des erfundungsgemäßen Verfahrens: die Messwerte stimmen gut überein. Dies gilt im übrigen auch für den Scale-up auf größere Produktmengen, siehe nachfolgende Tabellen 3A und 3B.
- [0140] In den Beispielen 11 bis 15 wurde nicht DMC, sondern Zinkglutarat als Katalysator verwendet. Man erhielt Polycarbonate, deren Molmassen M_w mit den mittels DMC hergestellten Polycarbonate vergleichbar waren. Der Anteil an Carbonatverknüpfungen war mit 88 bis 97% höher als bei den Polycarbonaten via DMC.
- 15 [0141] Der CO₂-Enddruck wurde in den Beispielen 11 bis 15 von 20 bis 100 bar variiert, wodurch sich unterschiedliche Molmassen und Anteile an Carbonatverknüpfungen ergaben.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2A: CO₂/PO-Copolymer, Variation von PO-Menge und Katalysatormenge, Bedingungen

Beispiel	Katalysator Art	Menge [g]	Toluol [ml]	Vordruck CO ₂ [bar]	Epoxid Art Menge [ml]	Temp. T _R [°C]	Enddruck CO ₂ [bar]	Dauer [h]
16=46)	DMC 2	70	50	PO 24	80	100	100	3
17	DMC 1	60	50	PO 34	80	100	100	3
18	DMC 0,5	60	50	PO 34	80	100	100	3
19	DMC 1	46	50	PO 48	80	100	100	3

6) Beispiel 16 ist identisch mit Beispiel 4 aus den Tabellen 1A und 1B und wurde hier zur besseren Vergleichbarkeit erneut aufgeführt.

Tabelle 2B: CO₂/PO-Copolymer, Variation von PO-Menge und Katalysatormenge, Ergebnisse

Beispiel	Ausbeute [%]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]	T _m [°C]	Anteil CV [%]	Nebenprodukte
16=46)	26,5 84,7	444000	96000	4,6	18	-	74,4	nein
17	37,2 83,5	530000	85000	6,2	-	-	75,8	nein
18	32,8 73,3	391000	32000	12,2	-	-	76,5	nein
19	41,1 64,9	347000	47000	7,4	-	-	76,8	nein

6) Beispiel 16 ist identisch mit Beispiel 4 aus den Tabellen 1A und 1B und wurde hier zur besseren Vergleichbarkeit erneut aufgeführt.

[0142] Die Beispiele 16 bis 19 zeigen, daß eine Verminderung der Katalysatormenge und eine Erhöhung der Epoxid (PO)-Menge Polycarbonate mit hohen Molmassen \overline{M}_w , ergibt.

[0143] Die nachfolgenden Tabellen 3A und B illustrieren einen Scale-up des Verfahrens auf größere Produktmengen.

Es wurde ein Autoklav mit 3,5 l statt 300 ml Volumen verwendet.

Tabelle 3A: CO₂/PO-Copolymer, Scale-up auf größere Produktmengen, Bedingungen

Beispiel	Katalysator Art Menge [g]	Toluol [ml]	Vordruck CO ₂ [bar]	Epoxid Art Menge [ml]	Temp. T _R [°C]	Enddruck CO ₂ [bar]	Dauer [h]
20=47)	DMC 2	70	50	PO 24	80	100	3
21	DMC 5	1000	40	PO 240	60	100	3
22	DMC 7,5	1050	40	PO 360	60	100	5
23	DMC 7,5	1500	40	PO 500	60	100	5

7) Beispiel 20 ist identisch mit Beispiel 4 aus den Tabellen 1A und 1B und wurde hier zur besseren Vergleichbarkeit erneut aufgeführt.

Tabelle 3B: CO₂/PO-Copolymer, Scale-up auf größere Produktmengen, Ergebnisse

Beispiel	Ausbeute [%]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]	T _m [°C]	Anteil CV [%]	Nebenprodukte
20=47)	26,5 84,7	444000	96000	4,6	18	-	74,4	nein
21	214,9 66,4	325000	30000	10,8	18	-	81,6	nein
22	389,4 77,9	291000	33000	8,8	-	-	87,8	nein
23	678 97,2	850000	73000	11,6	-	-	88,8	nein

7) Beispiel 20 ist identisch mit Beispiel 4 aus den Tabellen 1A und 1B und wurde hier zur besseren Vergleichbarkeit erneut aufgeführt.

[0144] Die Beispiele 20 bis 23 zeigen, daß ein Scale-up um den Faktor 10 (Beispiele 20 und 21), bzw. um den Faktor 15 (Beispiele 20 und 22) bzw. um den Faktor 21 (Beispiele 20 und 23) möglich war; in Beispiel 20 wurden 24 ml PO ver-

DE 101 47 712 A 1

wendet, in Beispiel 21 240 ml PO, in Beispiel 22 360 ml PO und in Beispiel 23 500 ml PO. Das Eigenschaftsprofil der erhaltenen Polycarbonate war vergleichbar.

[0145] Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher auch hinsichtlich der eingesetzten bzw. erhaltenen Stoffmengen flexibel.

[0146] In den vorstehenden Tabellen 1 bis 3 wurde Propylenoxid als Epoxid verwendet. Die nachfolgenden Tabellen 4A und 4B fassen die Ergebnisse für Ethylenoxid/CO₂-Copolymere zusammen. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 4A: CO₂/EO-Copolymer, Variation von CO₂-Druck und Temperatur, Bedingungen

Beispiel	Katalysator Art Menge [g]	Toluol [ml]	Vordruck CO ₂ [bar]	Epoxid Art Menge [ml]	Temp. T _R [°C]	Enddruck CO ₂ [bar]	Dauer [h]
24	DMC 2	70	50	EO 23	50	100	3
25	DMC 2	70	30	EO 23	80	50	3
26	DMC 2	70	5	EO 23	80	20	3

Tabelle 4B: CO₂/EO-Copolymer, Variation von CO₂-Druck und Temperatur, Bedingungen

Beispiel	Ausbeute [g]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]	T _m [°C]	Anteil CV [%]	Nebenprodukte
24	9,4 -	125000	22000	5,7	-43	63	-	nein
25	6,7 24,1	54000	7100	7,6	-	-	39,0	nein
26	4,5 -	33900	12500	2,7	-	-	-	nein

[0147] Die Beispiele 24 bis 26 zeigen für EO als Epoxid den Einfluss der Variation von CO₂-Enddruck und Reaktions-temperatur T_R. Bei CO₂-Enddrucken von 100 bis 20 bar und Temperaturen von 50 bis 80°C wurden erfindungsgemäße Polycarbonate mit Molmassen M_w von mindestens 30000 erhalten.

DE 101 47 712 A 1

[0148] Für einige ausgewählte Polymere wurden die mechanischen Eigenschaften untersucht. Nachfolgend sind die Ergebnisse zusammengestellt.

5. Mechanische Eigenschaften

[0149] Die mechanischen Eigenschaften der Polycarbonate aus Beispiel 10 (Copolymer aus CO₂ und PO mit DMC-Katalysator) und aus Beispiel 12 (Copolymer aus CO₂ und PO mit Zn(Glu)-Katalysator) wurden bestimmt und mit denen anderer Polymere verglichen. Diese anderen Polymere waren Ultradur® B 4520, ein Polybutylenterephthalat PBT (Polyester) von BASF und Ecoflex®, ein aromatisch-aliphatischer bioabbaubarer Copolyester von BASF.

[0150] Dazu wurden aus den Polymeren Stränge wie folgt hergestellt: die Polycarbonate wurden bei 60 bis 80°C 4 bis 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Es wurden 4 bis 5 g des Materials in ein Schmelzfluss-Kapillarrheometer (Typ MP-D von Fa. Göttfert) gegeben. Nach 3 bis 4 min Vorheizen wurden die Stränge mit 2,16 kg Belastung bei 150°C durch die Düse des Rheometers (zylindrische Düse von 2 mm Durchmesser) extrudiert und an Luft abkühlen gelassen.

[0151] Die Messung erfolgte im Zugversuch bei 23°C, und zwar wie folgt: die ca. 50 mm langen Stränge von 2,5 mm Durchmesser wurden bei einer Zugkraft von 10 kN untersucht, wobei die Einspannlänge (Abstand der Klemmbacken) 25 mm und die Messlänge Standardweg 10 mm betrug. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Zugversuche bei zwei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten durchgeführt, nämlich 5 mm/min und 50 mm/min, siehe Beispiele 28a und 28b.

[0152] Die Messung wurde nach DIN 53455-3 vorgenommen.

[0153] Tabelle 5 fasst die Ergebnisse zusammen.

5

10

15

20

Tabelle 5

Mechanische Eigenschaften der Polycarbonate im Vergleich

Beispiel	27	28a	28b	V1	V2
Polymer	CO ₂ /PO-Copoly. aus Bsp. 10	CO ₂ /PO-Copolymer aus Bsp. 12		Ultradur® B 4520= Polybutylenterephthalat	Ecoflex® aromat.-aliphat. Polyester
Katalysator	DMC	Zn (Glu)		-	-
Zuggeschwindigkeit [mm/min]	50	50	5	5	50
E-Modul [MPa]	120	1516	1878	1760	52
Zugfestigkeit [MPa]	14	35	26	54	22
Bruchdehnung [%]	777	27	499	12	853
Charakterisierung	flexibel	zäh-fest		zäh-fest	flexibel

25

30

35

40

45

50

[0154] Vergleicht man die Beispiele 27 und 28a, so zeigte das unter Verwendung von DMC hergestellte Polycarbonat aus Beispiel 10 (hier Beispiel 27) ein wesentlich geringeres E-Modul und eine wesentlich höhere Bruchdehnung, als das unter Verwendung von Zn(Glu) hergestellte Polycarbonat aus Beispiel 12 (hier Beispiel 28a). Das Polycarbonat via DMC-Katalysator war demnach flexibel und das Polycarbonat via Zn(Glu)-Katalysator war zäh-fest.

[0155] Vergleicht man die Beispiele 28b und V1, so zeigt das Polycarbonat via Zn(Glu)-Katalysator ein E-Modul, das dem PBT Ultradur® nahe kommt.

[0156] Vergleicht man die Beispiele 27 und V2, so zeigt das Polycarbonat via DMC-Katalysator, ein E-Modul und eine Bruchdehnung, die dem Polyester Ecoflex® nahe kommen.

[0157] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt demnach die Herstellung von Polycarbonaten mit interessanten und maßgeschneiderten Eigenschaftsprofilen.

55

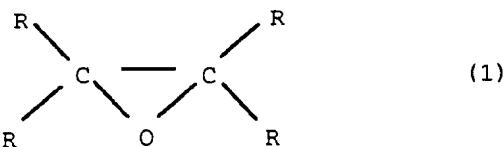
60

Patentansprüche

60

1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen aliphatischen Polycarbonaten mit folgenden Eigenschaften
 - das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Hexafluoroisopropanol als Eluent und Polymethylmethacrylat-Standards, beträgt 30.000 bis 1.000.000,
 - der Gehalt an cyclischen Carbonaten und an Polyethern beträgt zusammengenommen maximal 5 Gew.-%, durch Polymerisation von Kohlendioxid mit mindestens einem Epoxid der allgemeinen Formel 1

65



worin die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, -NO₂, -CN, -COOR oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die substituiert sein kann, stehen,

unter Verwendung mindestens eines Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkcarboxylaten und Multimetallcyanidverbindungen,

dadurch gekennzeichnet,

dass man den Katalysator in wasserfreier Form einsetzt, und

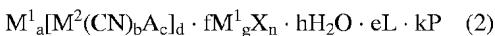
dass man den Katalysator zunächst mit zumindest einer Teilmenge des Kohlendioxids in Kontakt bringt, bevor man das Epoxid zufügt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator wasserfrei macht, indem man ihn vor Beginn der Polymerisation im Inertgasstrom oder im Vakuum bis zur Wasserfreiheit erwärmt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Epoxid Ethylenoxid, Propylenoxid, Butenoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, i-Butenoxid, Acryloxide oder deren Mischungen, verwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zinkcarboxylate Zinkglutarat, Zinkadipat oder deren Mischungen verwendet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Multimetallcyanidverbindungen solche der allgemeinen Formel 2 verwendet,



worin bedeuten:

M¹ mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Sn²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Pd²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Mg²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Ru²⁺, Ru³⁺,

M² mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, CO²⁺, CO³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru³⁺, Ir³⁺,

wobei M¹ und M² gleich oder verschieden sein können,

A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat,

X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat,

wobei A und X gleich oder verschieden sein können,

L mindestens ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Polyester, Polycarbonat, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Sulfide, Amine, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Phosphide, Phosphite, Phosphane, Phosphonate, Phosphate,

P mindestens ein organischer Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenlykolsorbitanester, Polyalkylenlykolglycidylether, Polyacrylamid, Polyacrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Polyacrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate,

Polyvinylmethether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolodon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure, Maleinsäureanhydridcopolymer, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächenaktive und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure sowie die Salze, Ester und Amide der Gallensäure, Carbonsäureester mehrwertige Alkohole, Glycoside,

wobei a, b, d, g und n ganze oder gebrochene Zahlen größer null sind, und

wobei c, f, h, e und k ganze oder gebrochene Zahlen größer oder gleich null sind, und

wobei a, b, c, d, g und n so gewählt sind, dass die Elektroneutralität der Cyanidverbindung M¹[M²(CN)A] bzw. der Verbindung M¹X gewährleistet ist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Multimetallcyanidverbindung eine Verbindung verwendet, die erhältlich ist durch Umsetzung von wässriger Hexacyanocobaltsäure H₃[Co(CN)₆] mit wässriger Zinkacetat-Lösung.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es im wesentlichen die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

1. Wasserfrei machen des Katalysators
2. Vorlegen des wasserfreien Katalysators in einen Polymerisationsreaktor
3. Optional Zufügen eines inerten Reaktionsmediums
4. Zufügen von Kohlendioxid
5. Zufügen des Epoxids
6. Erwärmen des Reaktors auf die Reaktionstemperatur
7. Optional Zufügen von weiterem Kohlendioxid
8. Nach Abklingen der Polymerisationsreaktion Aufarbeiten des Reaktorinhalts auf das Polycarbonat, wobei die Schritte 5 und 6 vertauscht sein können.

DE 101 47 712 A 1

8. Aliphatische Polycarbonate, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
9. Aliphatische Polycarbonate nach Anspruch 8, gekennzeichnet dadurch, daß sie mindestens 70% Carbonatverknüpfungen in der Polymerkette enthalten.
10. Aliphatische Polycarbonate nach den Ansprüchen 8 bis 9, gekennzeichnet durch gute Bioabbaubarkeit.
11. Aliphatische Polycarbonate nach den Ansprüchen 8 bis 10, die unter Verwendung eines Zinkcarboxylat-Katalysators hergestellt werden, gekennzeichnet durch ein E-Modul über 500 MPa, bestimmt im Zugversuch bei 23°C an zylindrischen Strängen von 2,5 mm Durchmesser bei 25 mm Einspannlänge, 10 mm Messlänge Standardweg, 50 mm/min Zuggeschwindigkeit und 10 kN Zugkraft. 5
12. Aliphatische Polycarbonate nach den Ansprüchen 8 bis 10, die unter Verwendung eines Multimetallcyanid-Katalysators hergestellt werden, gekennzeichnet durch eine Bruchdehnung über 500%, bestimmt im Zugversuch bei 23°C an zylindrischen Strängen von 2,5 mm Durchmesser bei 25 mm Einspannlänge, 10 mm Messlänge Standardweg, 50 mm/min Zuggeschwindigkeit und 10 kN Zugkraft. 10
13. Thermoplastische Formmassen, enthaltend aliphatische Polycarbonate gemäß den Ansprüchen 8 bis 12.
14. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von Formteilen, Folien, Filmen, Beschichtungen und Fasern. 15
15. Formteile, Folien, Filme, Beschichtungen und Fasern aus den thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 13.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -